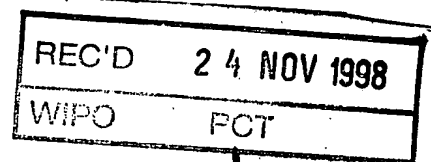


**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP 98 106237

Bescheinigung

5

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat
eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Ester als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für
Li-Ionen-Akkus"

am 2. Oktober 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue
Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patent-
anmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Sym-
bole H 01 M, C 07 F und C 07 C der Internationalen Patent-
klassifikation erhalten.

München, den 8. September 1998
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

Wegner

Wegner

Patentzeichen: 197 43 748.6

5

10

Ester als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus

15

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung spezifischer Ester der Bor-, Kohlen-, Kiesel-, Phosphor- und Schwefelsäure als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus, eine Zusammensetzung, die diese enthält, sowie diese Ester enthaltende Li-Ionen-Akkus.

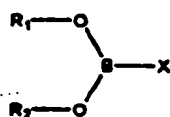
20

Bislang werden in Li-Akkus als Lösungsmittel überwiegend Alkylether, wie z.B. Dimethylether und Alkencarbonate, wie z.B. Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC) verwendet. Derartige Systeme werden u.a. in der JP 08 273 700 und der JP 09 115 548 beschrieben.

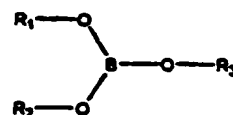
Darüber hinaus sind auch Elektrolytlösungen auf der Basis verschiedener Ester bekannt.

So beschreibt die WO97/16862 eine Elektrolytlösung, die Borsäureester der folgenden allgemeinen Formeln (A) bis (D) enthält:

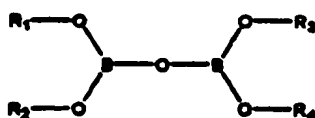
10



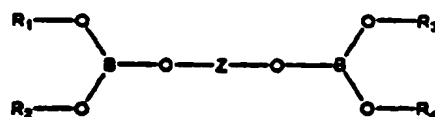
(A)



(B)



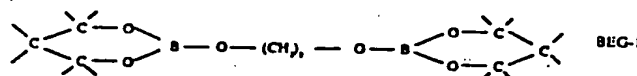
(C)



(D)

worin X ein Halogenatom ist, R^1 , R^2 , R^3 und R^4 geradkettige oder verzweigt-kettige aliphatische oder aromatische Alkylgruppen sind, die mit Substituenten verschiedener Elektronegativität substituiert sein können und Z eine geradkettige oder verzweigt-kettige aliphatische oder aromatische Alkyl- oder Siloxan-Gruppe darstellt.

Ein Elektrolytlösungsmittel für wiederaufladbare Lithium- und Lithium-Ionen-Batterien auf der Basis eines als BEG-1 bezeichneten Borsäureesters der folgenden Formel (E) in Kombination mit EC und/oder PC wird in J. Electrochem. Soc., 143, S. 4047-4053, 1996 beschrieben.



Die EP-B 0 599 534 beschreibt Carbonatverbindungen der folgenden Formel (F)



wobei R^1 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine durch ein oder mehrere Halogenatome substituierte Alkylgruppe ist und R^2 eine Alkylgruppe ist, die kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält oder eine Alkylgruppe, die substituiert ist durch ein oder mehrere Halogenatome und kein Wasserstoffatom in α -Stellung enthält, mit der Maßgabe, daß R^1 nicht mit R^2 identisch ist, ausschließlich der Verbindung $C_2H_5-O-CO-O-CH_2-(CF_2)_4-H$ sowie deren Verwendung in einer nicht-wässrigen Elektrolytlösung.

Die EP-A 0 698 933 betrifft eine nicht-wässrige Sekundärzelle, die eine spezifische Elektrolytlösung umfaßt, die u.a. Triester der Phosphorsäure der allgemeinen Formel $(RO)_3P=O$ umfaßt, wobei die Gruppen R gleich oder verschieden sind und jeweils eine C_1 - bis C_6 - Alkylgruppe sind oder zwei RO-Gruppen zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden können. Derartige Phosphorsäurealkylester bzw. deren Verwendung in nicht-wässrigen Elektrolytlösungen und Sekundärzellen werden ebenfalls in der EP-A 0 696 077 beschrieben.

Die Verwendung von Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel $O=P(-O-(CH_2CH_2O)_qR^2)_3$, wobei n und q 1 bis 10 sind und R^2 eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe darstellt, als Elektrolyt in Zink-Batterien werden in der JP 07 161 357 beschrieben.

Weitere Phosphorsäureester mit Kohlenwasserstoffgruppen sowie deren Verwendung als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien werden in der JP 58 206 078 beschrieben.

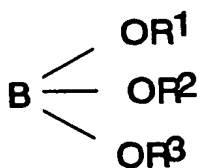
Die JP 61 256 573 beschreibt einen Elektrolyt auf der Basis eines Polymers eines zumindest eine polymerisierbare Gruppe enthaltenden Phosphorsäureesters.

Wie sich aus der obigen Zusammenfassung des Standes der Technik ergibt, existieren bereits einige Elektrolytsysteme, die Ester auf der Basis von Bor-, Kohlen- oder Phosphorsäureestern umfassen. Die obenbeschriebenen Systeme werden jedoch den permanent wachsenden Anforderungen an derartige Elektrolytsysteme nicht oder nur unzureichend gerecht.

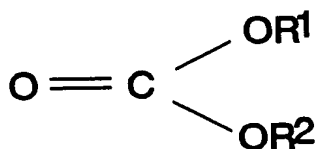
So sollen derartige Elektrolytsysteme über einen weiteren Temperaturbereich bei gleichzeitig niedrigem Dampfdruck in flüssiger Phase vorliegen. Sie sollen eine niedrige Viskosität aufweisen, um so eine ausreichend hohe Leitfähigkeit zu gewährleisten. Darüber hinaus sollen sie elektrochemisch und chemisch stabil sein und eine ausreichende Hydrolysebeständigkeit aufweisen. Ferner sollten derartige Lösungsmittel in der Lage sein, die Ionen der Leitsalze stark zu solvatisieren.

In Anbetracht des obigen Standes der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue Lösungsmittel für Elektrolytsysteme für Li-Ionen-Akkus zur Verfügung zu stellen, die den wachsenden Anforderungen an diese Lösungsmittel gerecht werden. Somit

5 betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung mindestens eines Esters der allgemeinen Formel (I) bis (V)

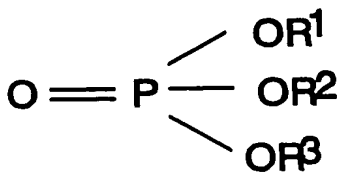


(I)

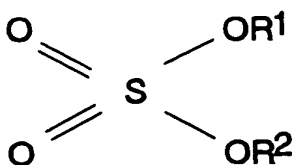


(II)

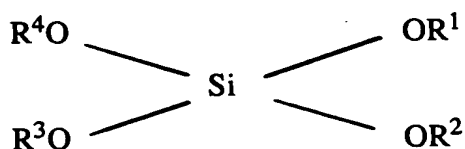
10



(III)



(IV)



(V)

10

wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigt-kettige C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3, eine C_3 - bis C_6 -Cycloalkylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3 ist, als Lösungsmittel in Elektrolytssystemen für Li-Ionen-Akkus.

15

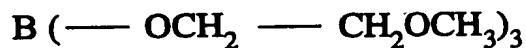
Unter den obengenannten Estern der Formeln (I) bis (V) werden die Phosphorsäureester der Formel (III) bevorzugt eingesetzt.

20

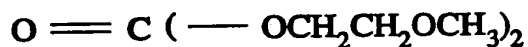
Beispiele für die Gruppen R^1 , R^2 und - sofern vorhanden - R^3 und/oder R^4 sind die Methyl-, Ethyl-, n- und Iso-Propyl-, n- und tert.-Butyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- sowie die Benzyl-Gruppe, sowie $(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ mit $n=1$ bis 3, wobei jedoch, wie bereits oben erwähnt, zu beachten ist, daß mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 $(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ mit $n=1$ bis 3, vorzugsweise 1 oder 2, ist.

Weiter bevorzugt werden Ester der allgemeinen Formeln (I) bis (V) eingesetzt, in denen R^1 , R^2 und - sofern vorhanden - R^3 und/oder R^4 gleich sind und $-CH_2-CH_2O-CH_3$ oder $(-CH_2-CH_2-O)_2-CH_3$ bedeuten, wobei auch hier wiederum die entsprechenden Phosphorsäureester bevorzugt sind.

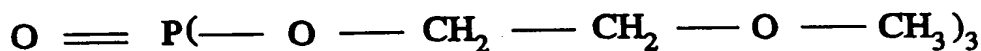
Beispiele für besonders bevorzugt verwendete Verbindungen stellen die Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Va) dar.



(Ia)

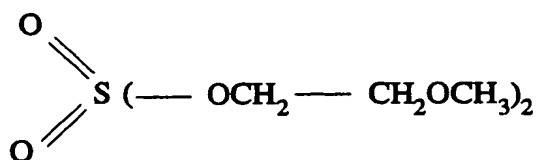


(IIa)

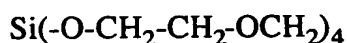


(IIIa)

und



(IVa)



(Va)

Die hierin verwendeten Ester sind bezüglich ihrer Eigenschaften außerordentlich gut als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus geeignet und weisen im allgemeinen eine Viskosität bei Raumtemperatur von ≤ 10 mPaS, vorzugsweise ≤ 5 mPaS und insbesondere ≤ 3 mPaS auf. Sie besitzen Siedepunkte von im allgemeinen ungefähr 200 °C oder höher, vorzugsweise ungefähr 250 °C oder höher und insbesondere ungefähr 300 °C oder höher, jeweils gemessen bei Atmosphärendruck auf und weisen bei den bei ihrer Verwendung auftretenden Temperaturen von ca. -50°C bis ca. 150°C einen ausreichend niedrigen Dampfdruck, von ungefähr ca 10^{-5} bis ca. 10^0 auf, sodaß sie sich nicht negativ auf die Eigenschaften des Li-Ionen-Akkus auswirken. Bedingt durch ihre Siedepunkte sind sie destillierbar und können somit bei ihrer Herstellung in hoher Reinheit erhalten werden. Darüber hinaus sind diese Ester über einen weiten Temperaturbereich hinweg bei Atmosphärendruck flüssig, wobei sie im allgemeinen bis zu einer Temperatur von ungefähr -30 °C, vorzugsweise bis zu ungefähr -40 °C, noch flüssig sind. Die hierzu beschriebenen Ester können als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus bei mindestens ungefähr 80 °C, vorzugsweise bei mindestens ungefähr 120 °C, weiter bevorzugt bei mindestens ungefähr 150°C eingesetzt werden.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäß verwendeten Ester auch als Gemisch mit bekannten Lösungsmitteln für Elektrolytsysteme, wie z.B. den eingangs erwähnten Alkylethern, wie z.B. Dimethylether, Diethylether, Dioxalan, Diglyme, Tetraglyme, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, usw., und Alkylencarbonaten, wie z.B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat, γ -Butyrolacton, und linearen Estern, wie z.B. Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, usw. eingesetzt werden. Dabei kann auch hier eine Kombination aus mindestens einem der erfindungsgemäß verwendeten Ester mit mindestens einem weiteren, aus dem Stand der Technik bekannten Lösungsmittel verwendet werden.

Bevorzugt sind Lösungsmittelkombinationen, die eine ausreichend geringe Viskosität besitzen, in der Lage sind, die Ionen der Leitsalze stark zu solvatisieren, über einen weiten Temperaturbereich hinweg flüssig sind und in ausreichender Weise elektrochemisch und chemisch stabil sowie hydrolysebeständig sind.

Darüber hinaus lassen sich die erfindungsgemäß verwendeten Ester auch in Kombination mit Polymer-Elektrolyten, wie z.B. Polymerisationsprodukte, von Borsäure-, Kohlensäure-, Kieselsäure, Phosphorsäure- und Schwefelsäureestern, die in der Regel so beschaffen sind, daß mindestens eine der Estergruppen eine polymerisierbare Einheit, wie z.B. eine C=C-Doppelbindung aufweist, und/oder Estern der entsprechenden Polysäuren, wie z.B. Polyphosphor- oder Polykieselsäureester, und/oder anderen herkömmlichen Polymer-Elektrolyten verwendet werden, wobei der Gehalt der erfindungsgemäß verwendeten Ester ungefähr 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 20 Gew.-% bis 100 Gew.-% und weiter bevorzugt ungefähr 60 Gew.-% bis 100 Gew.-%, wobei sich die Gesamtmenge aus Ester und Polymer-Elektrolyt jeweils auf 100 Gew.-% addiert.

Die erfindungsgemäß verwendeten Ester werden nach herkömmlichen Verfahren, wie sie beispielsweise in K. Mura Kami in Chem. High Polymers (Japan), 7, S. 188-193 (1950) und in H. Steinberg Organoboron Chemistry, Kapitel 5, J. Wiley&Sons, N.Y. 1964 beschrieben sind hergestellt. Dabei wird im allgemeinen von den den Estern zugrundeliegenden Säuren, Säureanhydriden oder Chloriden, wie z.B. Borsäure, $C(O)Cl_2$, $POCl_3$, SO_2Cl_2 und $SiCl_4$ ausgegangen und diese in bekannter Weise mit den entsprechenden ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Etherolen umgesetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Ester können in Kombination mit allen für Li-Ionen-Akkus bislang verwendeten Leitsalzen, wie sie beispielsweise in der EP-A 0 096 629 beschrieben sind, kombiniert werden. Vorzugsweise werden bei der erfindungsgemäßen Verwendung als Leitsalz $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(CF_3CF_2SO_2)_2$, $LiN(SO_2F)_2$, $LiAlCl_4$, $LiSiF_6$, $LiSbF_6$ oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt, wobei als Leitsalz vorzugsweise $LiBF_4$ eingesetzt wird. Insbesondere bevorzugt wird die Kombination der Ester der Formeln (Ia) bis (IVa) in Kombination mit $LiBF_4$ als Leitsalz eingesetzt, wobei hier wiederum die Kombination des Esters der Formel (IIIa) mit $LiBF_4$ als Leitsalz besonders bevorzugt ist.

Somit betrifft die Erfindung auch einen Li-Akku, der mindestens einen Ester, wie oben definiert, umfaßt.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung umfassend:

(A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) bis (V), wie in oben definiert sowie

(B) ein Leitsalz ausgewählt unter:

LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, LiAlCl_4 , LiSiF_6 , LiSbF und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,

5

wobei diese Zusammensetzung vorzugsweise als Verbindung (A) mindestens einen Ester der Formeln (Ia) bis (Va), weiter bevorzugt den Ester der Formel (IIIa), jeweils in Kombination mit LiPF_6 und/oder LiBF_4 als Verbindung (B) umfaßt.

10

Die Lösung der Verbindung (B) in Verbindung (A) ist im allgemeinen ungefähr 0,2 bis ungefähr 3 molar, vorzugsweise ungefähr 0,5 bis ungefähr 2 molar, weiter bevorzugt ungefähr 0,7 bis ungefähr 1,5 molar.

15

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der oben definierten Zusammensetzung als Elektrolytsystem in Li-Ionen-Akkus, sowie einen Li-Ionen-Akku, der eine Zusammensetzung, wie oben definiert, umfaßt.

20

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Li-Ionen-Akkus können alle für Li-Ionen-Akkus gebräuchlichen Kathodenmaterialien, wie z.B. LiCoO_2 , LiNiO_2 , Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, ($0 < x \leq 2$), Li_xMoO_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xMnO_3 ($0 < x \leq 1$), Li_xMnO_2 ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2.5$), $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 3.5$), Li_xVO_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xWO_3 ($0 < x \leq 1$), Li_xTiO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), Li_xRuO_2 ($0 < x \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($0 < x \leq 2$), $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 3$), $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_4$ ($0 < x \leq 3.8$), $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$ ($0 < x \leq 1.8$), $\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{S}_2$ ($0 < x \leq 1$), Li_xFeS ($0 < x \leq 1$), Li_xFeS_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xNbS_2 ($0 < x \leq 2.4$), Li_xMoS_2 ($0 < x \leq 3$), Li_xTiS_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xZrS_2 ($0 < x \leq 2$), Li_xNbSe_2 ($0 < x \leq 3$), Li_xVSe_2 ($0 < x \leq 1$), Li_xNiPS_2 ($0 < x \leq 1.5$), Li_xFePS_2 ($0 < x \leq 1.5$), sowie ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, gegebenenfalls zusammen mit einem Bindemittel, wie z.B. Polytetrafluorethylen und Polyvinylidenfluorid, verwendet werden.

25

30

Auch als Anodenmaterial können alle herkömmlicherweise in Li-Ionen-Akkus verwendeten Anodenmaterialien, wie z.B. Metalle, wie z.B. metallisches Lithium, Lithium enthaltende Metalllegierungen, ein Metallsulfid oder ein kohlenstoffhaltiges Material verwendet werden, wobei kohlenstoffhaltige Materialien, die in der Lage sind, Lithiumionen zu speichern und abzugeben, ganz besonders bevorzugt sind. Als derartige kohlenstoffhaltige Materialien sind natürliches und synthetisches Graphit oder amorpher Kohlenstoff, wie z.B. Aktivkohle, Kohlenstoff-Fasern, synthetisch graphitierter Kohlenstaub und Ruß zu nennen. Ferner können Oxide, wie z.B. Titanoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid und Carbonate, wie z.B. Titancarbonat, Molybdäncarbonat und Zinkcarbonat verwendet werden.

Weitere Details bezüglich verwendbarer Anoden- und Kathodenmaterialien und der Herstellung der Li-Ionen-Akkus sind dem eingangs erwähnten Stand der Technik zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in den Kontext dieser Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen wird.

Falls dies erforderlich ist, können dem erfindungsgemäßen Lösungsmittel auch Feststoffe wie z.B. SiO_2 und Al_2O_3 zugesetzt werden.

Die Herstellung der Li-Ionen-Akkus erfolgt im allgemeinen so, daß man die Ableiterelektroden mit dem Anoden- oder Kathodenmaterial beschichtet, Abstandshalter z.B. aus gerechtem Polypropylen einfügt, den Elektrolyten zugibt und anschließend dieses System bestehend aus Kathode, Anode, Abstandshalter und Elektrolyten wickelt und in ein Gehäuse einbringt.

Die vorliegende Erfindung soll nunmehr anhand einiger erfindungsgemäßer Beispiele weiter unter Zuhilfenahme der Fig. 1 bis 3 erläutert werden.

5 Dabei zeigt Fig. 1 ein Cyclovoltammogramm (CV) im Spannungsfenster 0 bis 4,3 V aufgenommen mit der Meßzelle gemäß Beispiel 2

Fig. 2 zeigt ein CV im Spannungsfenster einer Lithiumionen-Batterie von 3,3 bis 4,3 Volt aufgenommen mit der Meßzelle gemäß Beispiel 3

10

Fig. 3 zeigt ein CV im Spannungsfenster 2,75 bis 4,5 Volt aufgenommen mit der Meßzelle gemäß Beispiel 4.

BEISPIEL 1

15

Zur Herstellung des Phosphoresters der Formel $\text{O}=\text{P}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3)_3$ wurden 274 g (3,6 mol) Methylglycol mit 2 g ZnCl_2 in einem 1.000 ml-Rundkolben vorgelegt und auf 5 °C abgekühlt. Anschließend wurden 153,33 g (1 mol) POCl_3 innerhalb von 50 min zugetropft, wobei die Temperatur bei ungefähr 5 °C bis 10 °C gehalten wurde. Nach dem Ende der
20 Zugabe wurde eine klare Lösung erhalten, die man sich auf Raumtemperatur erwärmen ließ. Anschließend wurde das erhaltene Produktgemisch unter Vakuum (80 bis 90 mbar) bei ungefähr 50 °C bis 55 °C destilliert, um nicht umgesetztes Edukt und Nebenprodukte abzutrennen.

25 Anschließend wurde im Hochvakuum (ungefähr 0,02 mbar) bei einer Temperatur von ungefähr 170 °C weiter destilliert und das gewünschte Produkt erhalten. Der Wassergehalt des obigen Phosphoresters betrug 20ppm.

30

BEISPIEL 2

Mit dem Produkt der Zusammensetzung $\text{O}=\text{P}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3)_3$ und einem hochreinen
5 Leitsalz LiPF_6 wurde unter Inertgas-Atmosphäre ein 0,1 M Elektrolyt hergestellt.
Anschließend wurde mit diesem Elektrolyten eine 3-Elektrodenzelle mit Platin als
Arbeitselektrode, Platin als Gegenelektrode und einem Li-Metallstreifen als
Referenzelektrode für elektrochemische Messungen zusammengebaut.

Mit dieser elektrochemischen Meßzelle wurde dann ein Cyclovoltammogramm im
10 Spannungsfenster 0 bis 4,3 Volt versus Li/Li^+ aufgenommen, um die elektrochemische
Stabilität dieses Lösungsmittels zu bestimmen.

Die Meßbedingungen waren wie folgt:

Ausgehend vom Ruhepotential wurde zunächst mit einer konstanten Scangeschwindigkeit von
15 0,1 mV/sec bis 4,3 V oxidiert und im Anschluß daran bis 30 V reduziert. Danach wurde
noch ein weiterer Zyklus in diesem Spannungsfenster durchgefahen. Fig. 1 zeigt, daß der
obige Phosphorsäureester in dem für wiederaufladbare Lithiumionen-Batterien üblichen
Spannungsbereich elektrochemisch inert und damit als Elektrolyt-Lösungsmittel geeignet ist.

BEISPIEL 3

Analog Beispiel 2 wurde wiederum eine elektrochemische 3-Elektrodenmeßzelle
zusammengebaut, jedoch wurde diesmal ein 0,5 M $\text{LiPF}_6/\text{O}=\text{P}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3)_3$ -Elektrolyt
verwendet. Als Arbeitselektrode wurde in diesem Fall eine Li-Manganspinell-Beschichtung
25 aus Aluminiumfolie sowie als Gegen- und Referenzelektrode Li-Metall verwendet.

Im typischen Spannungsfenster einer Lithiumionen-Batterie von 3,3 bis 4,3 Volt wurde
wiederum ein Cyclovoltammogramm mit einer für Batterien realistischen
Scangeschwindigkeit von 0,01mV/sec abgefahen.

Wie der Fig. 2 zu entnehmen ist, ist der für einen solchen Spinell typische 2-fache Redox-Peak sowohl bei der Oxidation (=Auslagerung der Li-Ionen aus dem Spinell-Wirtsgitter) als auch der Reduktion (=Einlagerung von Li-Ionen in das Spinell-Wirtsgitter) entstanden. Der eingesetzte Elektrolyt kann also für wiederaufladbare Lithium-Ionenbatterien mit Li-Mangan-Spinell-Kationen verwendet werden.

BEISPIEL 4

- 10 Mit dem Produkt der Zusammensetzung $\text{O}=\text{P}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3)_3$ und hochreinem Leitsalz LiBF_4 mit der Konzentration von 1 M in dem Ester $\text{O}=\text{P}(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3)_3$ wurde unter Inertgas-Atmosphäre ein 0,1 M Elektrolyt hergestellt.

Meßbedingungen:

- 15 Ausgehend vom Ruhepotential wurde mit einer Scangeschwindigkeit von 0,33 mV/sec zunächst 4,3 V vs. Li/Li^+ oxidiert und anschließend bis 3,3 V reduziert. Danach wurden noch 2 Vollzyklen in diesem Spannungsfenster abgefahren.
- Wie die Fig. 3 zeigt, ist auch dieser Elektrolyt im Spannungsfenster der Lithiumionen-Batterie stabil und damit als Elektrolytsystem verwendbar.

BASF Aktiengesellschaft

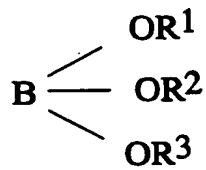
2. Oktober 1997
NAE19970541 G/Ri/TF

5

Patentansprüche

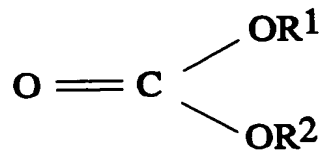
1. Verwendung mindestens eines Esters der allgemeinen Formel (I) bis (V)

10



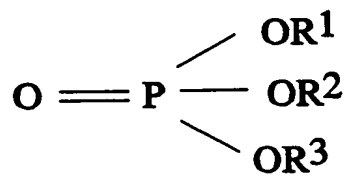
(I)

15



(II)

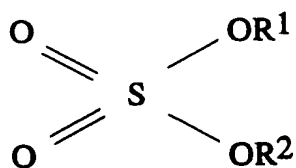
20



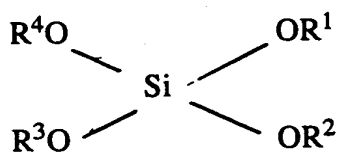
(III)

25

30



(IV)

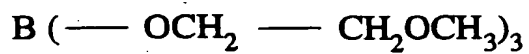


(V)

wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3, eine C_3 - bis C_6 -Cycloalkylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3 ist,

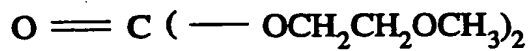
als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei R^1 , R^2 und - sofern vorhanden - R^3 gleich sind und $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ oder $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{CH}_3$ bedeuten.
3. Verwendung mindestens einer der Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Va)



5

(Ia)

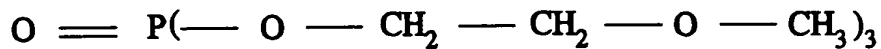


10

(IIa)

15

20

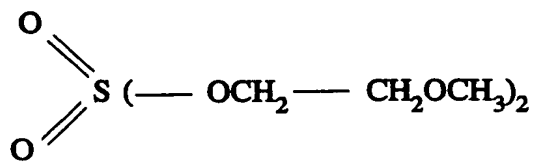


(IIIa)

25

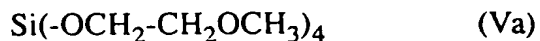
und

30



35

(IVa)



als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus.

5

4. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei als Leitsalz LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, LiAlCl_4 , LiSiF_6 , LiSbF_6 oder Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden.

10

5. Zusammensetzung umfassend:

(A) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) bis (V), wie in Anspruch 1 definiert sowie

15

(B) ein Leitsalz ausgewählt unter:

LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$,
 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, LiAlCl_4 , LiSiF_6 ,
 LiSbF_6 und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

20

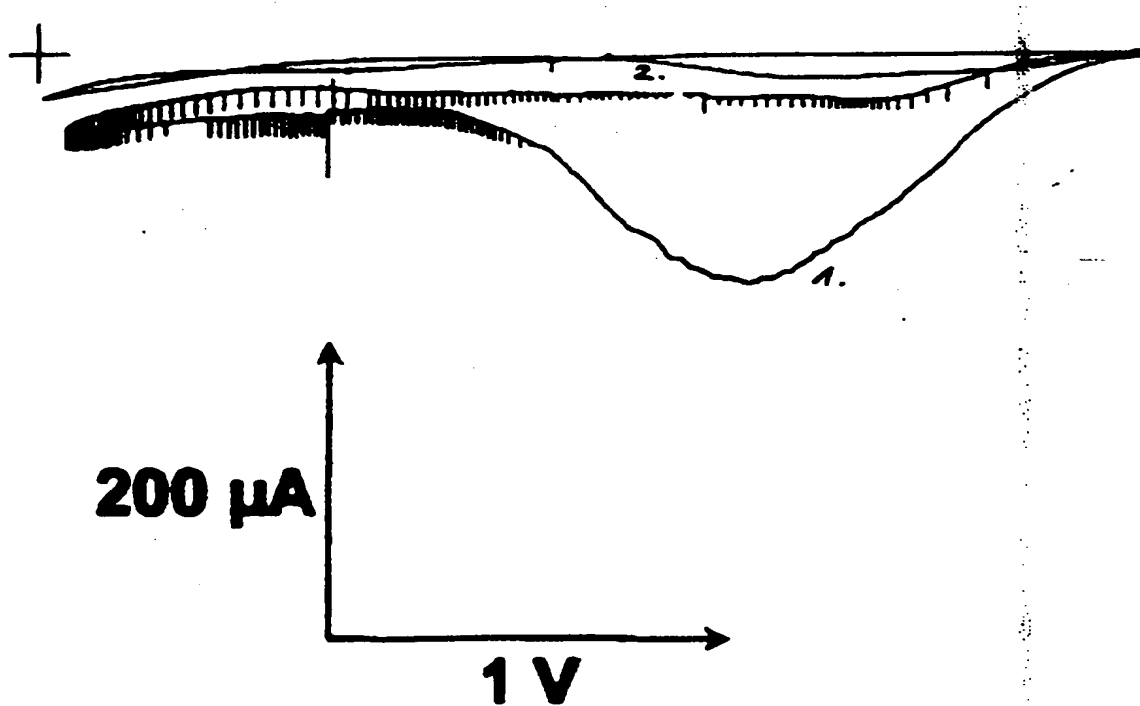
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei die Verbindung (A) ausgewählt wird unter den Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Va), wie in Anspruch 3 definiert, und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und das Leitsalz (B) LiBF_4 ist.

25

7. Li-Ionen-Akku umfassend mindestens einen Ester, wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert.

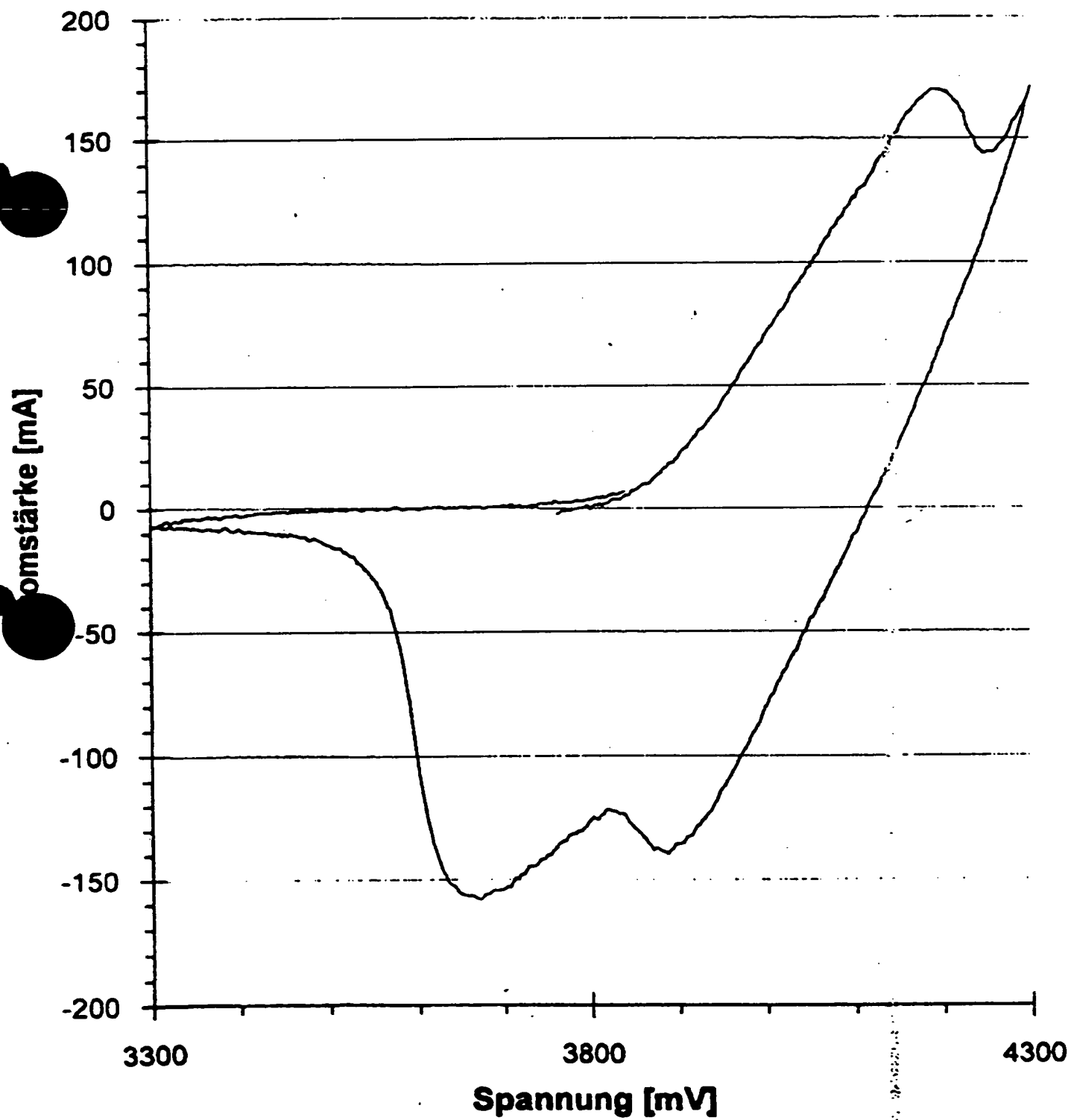
8. Li-Ionen-Akku umfassend eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 5 oder 6.
9. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 5 oder 6 als
s Elektrolytssystem in Li-Ionen-Akkus.

Fig. 1/3



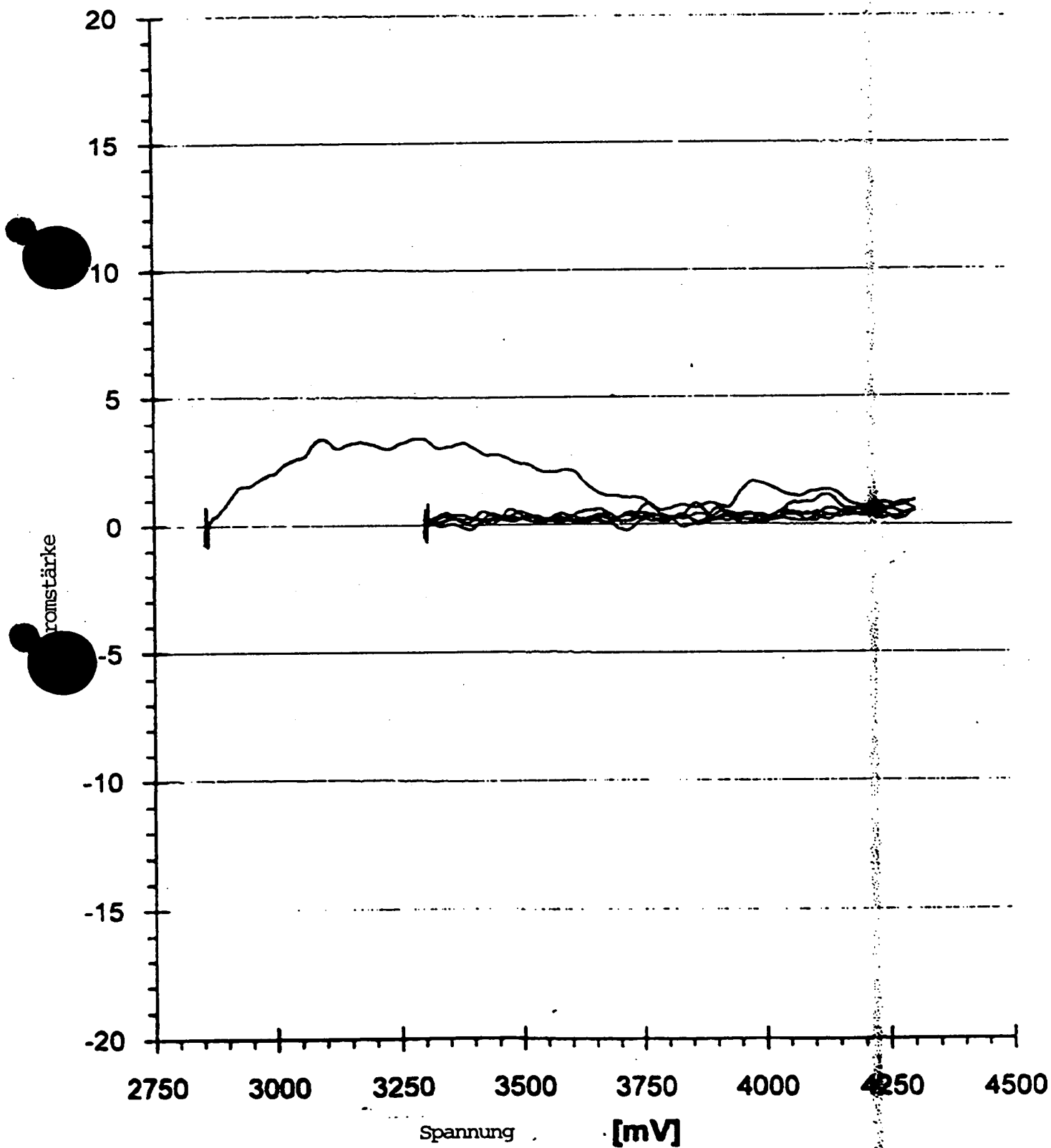
14.01.10.99

Fig. 2/3



H 01.10.99

Fig. 3/3



BASF Aktiengesellschaft

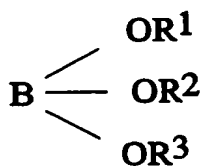
2. Oktober 1997
NAE19970541 G/Ri/TF

5

Zusammenfassung

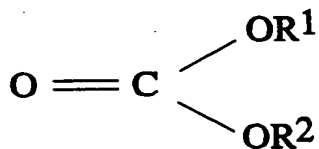
1. Verwendung mindestens eines Esters der allgemeinen Formel (I) bis (V)

10



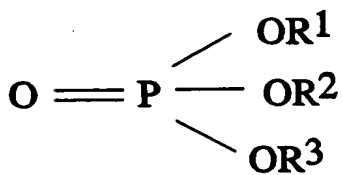
(I)

15



(II)

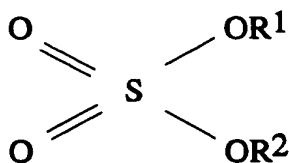
20



(III)

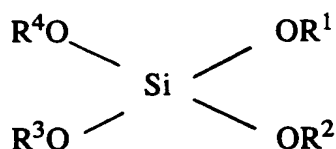
25

30



5

(IV)



10

(V)

wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe,

15

$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3, eine C_3 - bis C_6 -Cycloalkylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$ mit $n=1$ bis 3 ist,

20

als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus.

